

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑮ 特許出願公開  
⑰ 公開特許公報 (A) 昭59—12948

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 J 9/06

識別記号 C E Q 庁内整理番号  
7438—4 F

⑯ 公開 昭和59年(1984)1月23日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ スポンジゴム

② 特 願 昭57—120660  
② 出 願 昭57(1982)7月13日  
② 発明者 中島滋夫

川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号旭化成工業株式会社内

② 発明者 唐牛正夫

川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号旭化成工業株式会社内  
② 出願人 旭化成工業株式会社  
大阪市北区堂島浜1丁目2番6  
号

明細書

1. 発明の名称

スponジゴム

2. 特許請求の範囲

結合ステレン量5～40重量部、ムーニー粘度[ML<sub>1+4</sub>(100°C)]30～130を有する溶液重合ステレン-ブタジエン共重合体20～80重量部と、ムーニー粘度[ML<sub>1+4</sub>(100°C)]40～140、よう素価10～30を有するエチレン-α-オレフィン-非共役ジエン共重合体80～20重量部と、よりなるポリマー100重量部に、

(A) フィーネスカーボンブラック30～150重量部  
(B) ニトロソ系発泡剤1～10重量部、尿素系発泡助剤1～10重量部  
(C) テアゾール系促進剤1～5重量部、チウラム系促進剤0.01～3重量部

を配合したムーニー粘度[ML<sub>1+4</sub>(100°C)]30～70の配合物を、発泡、加硫させてなるスponジゴム。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、均一な気泡を有するスponジゴムに

関する。

自動車底板、トランクリッド、建築シール材等には従来からスponジゴムが使用されており、これら部材はいづれも長時間曝露されたままで放置されることから、特に耐熱性、耐候性が要求される。このため、使用されるポリマーもこれら特性を充分満足するエチレン-α-オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム(以下、EPDMと略す)を単味で使用しているのが現状である。しかしながら、EPDM単味配合のスponジは、風合が悪く、ゴムらしさがない、低温特性が悪い等の問題があり、このため、EPDMにジエン系ゴム(以下、SBRと略す)をブレンドし使用することが提案されてきた。ところが、EPDMとSBRとではもともと共加硫性に乏しいこと、EPDM層とSBR層との接合速度に差があることから充分満足しうるスponジゴムを得ることは困難であつた。このため、これらの点を改良したEPDM/SBRスponジの出現が待たれていた。

本発明者らはこのような問題点のない均一な気

泡を有するスポンジゴムを得るべく、ポリマー構造、発泡剤系、加硫系、加硫条件について検討を行つた結果、これらの、特別な組合せを選択したときのみ、上記目的を達することを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、結合ステレン量が5~40重量%、ポリマームーニー粘度[ML<sub>1+4</sub>(100°C)]が30~130を有する溶液重合ステレン-ブタジエン共重合体20~80重量部と、ポリマームーニー粘度[ML<sub>1+4</sub>(100°C)]が40~140、よう素価が10~30を有するエチレン-α-オレフイン-非共役ジエン共重合体80~20重量部と、よりなるポリマー100重量部に

- (A) ファーネスカーポンプラックを30~150重量部
- (B) ニトロソ系発泡剤を1~10重量部、尿素系発泡助剤を1~10重量部
- (C) テアゾール系促進剤を1~5重量部、チウラム系促進剤を0.01~3重量部

を配合したムーニー粘度[ML<sub>1+4</sub>(100°C)]30~70

場合の物性が出ない。

SBRとEPDMのブレンド比は20~80/80~20である必要があるが、これはSBRが20重量%以下になると、発泡速度と加硫速度とのバランスがとりにくく、均一な発泡スポンジを得ることができない。また、80重量%を越えると耐候性が失われ、好ましくないからである。

本発明において使用するSBRの製法は、特に、限定するものでなく從来から知られている方法によつて製造することができる。すなわち、例えば、トルエン、ベンゼン、ヘキサンなどの不活性有機溶剤中に、ブタジエン及びステレンモノマーを導入し、リチウム系反応開始剤を用いて重合することができる。また、EPDMの製造法は、一般的に用いられる溶液重合法である。すなわち、ヘキサン重合溶媒中に、エチレン、プロピレン及び第三成分として例えば、エチリデンノルボルネン等を導入し、触媒として遷移金属のハロゲン化合物と有機アルカリ金属とかなる系を用い重合することができる。

の配合物を発泡、加硫させてなるスポンジゴムである。

本発明に、使用するポリマーは、結合ステレン量が5~40重量%、好ましくは10~30重量%、ムーニー粘度[ML<sub>1+4</sub>(100°C)]が30~130、好ましくは40~100のSBR 20~80重量部と、ムーニー粘度[ML<sub>1+4</sub>(100°C)]40~140、好ましくは50~120、よう素価10~30を有するEPDM 80~20重量部とよりなるものである。SBRは結合ステレン量が5重量%未満ではスポンジにした場合の強度が出ない。逆に40重量%を越えるとEPDMとの共加硫が不充分となる。ムーニー粘度が30未満では、スポンジにした場合、強度がない。また、130を越えると、スポンジの表面肌が荒れて好ましくない。EPDMは、SBRと同様に、ムーニー粘度が40未満では、スポンジにした場合、強度がない。逆に140を越えると、スポンジの表面肌が荒れ好ましくない。また、よう素価が10未満では、共加硫が充分いかず、強度が不充分となり、30を越えるとスポンジにした

本発明に使用するファーネスカーポンプラックは、通常、ゴム工業で使用される FEF, GPF, HAF, ISAF 等に代表されるものであり、これらは、単独または二種以上を混合して使用することもできる。使用に際してのファーネスカーポンプラックの配合量は、SBRとEPDMの合計量100重量部に対し、30重量部~150重量部であることが必要である。30重量部未満では、スポンジゴムの補強性が不足し好ましくない。また、超高周波加硫時の発熱量が不足となることから充分な加硫がなされず、スポンジゴムとした場合の物性が低下し好ましくない。また、150重量部以上になると、加工性が劣ることとなり好ましくなく、いずれの場合も均一な気泡を有するスポンジゴムを得ることができない。

本発明に使用する発泡剤系は発泡剤としてニトロソ系、発泡助剤は尿素系であることが必要である。使用に際しての発泡剤系の使用量は、SBRとEPDMの合計量100重量部に対し、発泡剤、発泡助剤共に、1重量部~10重量部配合すること

が必要である。1重量部未満では、発泡剤の分解による発生ガス量が少ないため発泡不足となり、逆に10重量部を越えると、発泡剤の分解のみが進み多量の分解ガスが発生し、材料表面から分解ガスが拡散して、材料の表面肌を悪くする。

本発明に用いる加硫系は、硫黄及び加硫促進剤としてチアゾール系促進剤、チウラム系促進剤を含むことが、必要である。例えば、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアソリルスルファンアミド、チウラム系促進剤例えばテトラメチルチウラムジスルファイドを含むことが必要である。もちろん、その他の加硫促進剤を併用しても、差し支えない。チアゾール系促進剤の使用量は、SBRとEPDMの合計量100重量部に対して、1~5重量部、チウラム系促進剤の使用量は0.01重量部~3重量部とするものであり、こうすることにより、加硫速度と発泡速度のバランスをとることができる。しかしながら、どちらの使用量も上記規定の範囲より少なければ加硫速度が遅く、このため発泡のみ進み、材料表面から分解ガスが拡散してしまう。

くないからである。

本発明のスポンジゴムは、前記SBRポリマーと前記EPDMポリマーをブレンド比20~80/80~20のポリマー100重量部に対し、前記フーネスカーポンプラック30~150重量部、オイル、その他ゴム配合に繁用される薬品(亜鉛華、ステアリン酸、老化防止剤)をバンパリーミキサー等の通常のゴム混練機により、温度50~150°C、時間30~500秒で混練し、カーポンマスターbatchを得る。つぎに、硫黄、促進剤、発泡剤及び発泡助剤を混練し、最終未加硫配合物を得、その後、押出加硫することによりスポンジゴムが得られる。

本発明における押出加方法及び条件は、特に限定するものではないが、以下のようにするのが特に好みしい。すなわち、押出し直後のライン速度は5~20m/min、高周波加硫を行ない、その加熱温度は150°C~230°C、好ましくは150°C~210°Cとするものである。押出直後のライン速度が5m/min未満では、吐出変動を起し、安定な押出成型品が得られず、逆に20m/minを越えると、押

逆に多ければ、加硫速度が速く、このため分解ガスによる発泡を妨げる。いずれの場合も、均一な独立気泡を有するスポンジゴムを得ることはできない。なお、本発明に用いる配合剤としては、上記の外芳香族系、アロマ系、ナフテン系の油類、シリカ系充填剤、CaCO<sub>3</sub>等の充填剤、亜鉛華、ステアリン酸、老防、ワックス、紫外線吸収剤さらに加工性を改良する為に加工性改良助剤、例えば、ストラクトールWB 212(Schill&Seilacher製商品名)、水分による発泡を防ぐ為に、脱水剤、例えば、CML#21(近江化学製商品名)等を適宜選択して使用しうることはもちろんのことである。

また、本発明に使用する配合物のムーニー粘度が30~70であることが必要である。ムーニー粘度が30未満では、発泡剤の分解による発生ガス圧力の方が配合物の形状保持力より強いため、材料表面から分解ガスが拡散してしまい、逆に70を越えると、配合物の形状保持力の方が発泡剤の分解による発生ガス圧力より強いため、十分な発泡ができない。またスポンジ表面肌が荒れ好み

出成型品の肌が悪くなったり、発泡、加硫時、十分に熱が伝わらず、満足なスポンジゴムを得ることができない。また、高周波による加熱温度が140°C以下では、発泡、加硫共に充分に進まず、満足なスポンジゴムを得ることができない。逆に、230°Cを越えると、加硫速度と発泡速度のバランスをとることが難しく、満足なスポンジゴムを得ることはできない。この場合の成型、発泡及び加硫操作は、通常ゴム工業で使用される押出機等により成型し、高周波により加熱、発泡、加硫することにより達成し得るものである。

以下、実施例により本発明を詳述する。

#### [共重合体の調整]

実施例及び比較例に使用するステレン-ブタジエン共重合体を、次のように調整した。

すなわち、シクロヘキサン浴媒中にステレンモノマー及びブタジエンモノマーを導入し、重合温度60~90°C、時間約60分で重合した。

得られた共重合体の物性を表-1に示す。

また、実施例及び比較例に使用するEPDMは次

## 実施例1~5

ケース温度を50℃に設定した内容積1.7とのB型バンパリーミキサーに、表-3,4に示す配合割合でSBR、EPDM、亜鉛華、ステアリン酸、加工性改良助剤及び脱水剤を投入、混練した。30秒後表-3に示す割合でオイルとカーボンを投入、混練し、スタートより3分経過した時点で表-3に示す量のイオウ及び加硫促進剤を投入、混練した。スタートより3分30秒経過した時点でダンプアウトした。ダンプアウト時の配合物の温度は、約120~140℃であつた。これらの組成物を100℃の温度にて、内径60mmの押出機で成型し、その直後、高周波を用いて加熱し、連続的にスポンジゴムを得た。得られたスポンジゴムの見掛比重を測定し、表面肌の観察を行つた。その結果を表-4に示す。

## 比較例1,2

表-1に示す共重合体3,4を用いる以外は、実施例1と同様にして組成物を製造し、見掛比重を測定し、表面肌の観察を行つた。その結果を表-4に示す。

-4に示す。

## 比較例3,4

実施例3における共重合体5に代えて、共重合体7,8のEPDMを用いる以外は、実施例3と同様にして組成物を製造し、見掛比重を測定し、表面肌の観察を行つた。その結果を表-4に示す。

## 比較例5

実施例3における発泡剤、発泡助剤量をいずれも12重量部に増量した以外は、実施例3と同様にして組成物を製造し、見掛比重を測定し、表面肌の観察を行つた。その結果を表-4に示す。

## 比較例6

実施例3における押出後ライン速度、高周波による加熱温度をそれぞれ22m/min、220℃に変更した以外は同配合物を用いて、組成物を製造し、見掛比重を測定し、表面肌の観察を行つた。その結果を表-4に示す。

## 比較例7

実施例3におけるHAFカーボン、FEFカーボン及びナフテン系オイルをそれぞれ、50重量

部、40重量部、30重量部に変量した以外は実施例3と同様に、組成物を製造し、見掛比重を測定し表面肌の観察を行つた。その結果を表-4に示す。

以上の結果から、実施例1~5は、比較例1~7に比べ、いずれの場合も見掛比重が低く、表面肌良好なスポンジゴム組成物であることがわかる。

以下余白

表 - 3

配合 No	1	2	3	4
HAFカーボン ※1 (重量部)	40	30	40	50
FEFカーボン ※2 (重量部)	30	30	30	40
ナフテン系オイル※3 (重量部)	50	40	50	30
亜鉛華 (重量部)	5	5	5	5
ステアリン酸 (重量部)	1	1	1	1
重質炭酸カルシウム※4 (重量部)	40	40	40	40
加工性助剤※5 (重量部)	5	5	5	5
脱水剤※6 (重量部)	5	5	5	5
イオウ (重量部)	2.5	2.5	2.5	2.5
促進剤 CZ※7 (重量部)	1	1	1	1
促進剤 EP-60※8 (重量部)	3	3	3	3
促進剤 TT※9 (重量部)	0.5	0.5	0.5	0.5
発泡剤※10 (重量部)	5	5	12	5
発泡助剤※11 (重量部)	5	5	12	5

\*1 東海カーボン製シースト3、\*2 東海カーボン製シーストSO、\*7 大内新興製ノクセラ-CZ、\*8 大内新興製ノクセラ-EP-60、\*3 日本鉛葉製R-200、\*4 白石カルシウム製ホワイトンSB、\*5 Schill & Seilacher 製ストラクトールWB212、\*6 近江化学製CML<sup>(2)</sup>、\*9 大内新興製ノクセラ-TT、\*10 三協化成製セルマイクA、\*11 永和化成工業製セルベースト101

表 - 4

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
SBR (重量部)	共重合体1 60	共重合体2 40	共重合体1 50	共重合体2 60	共重合体2 80	共重合体3 60	共重合体4 60	共重合体1 50	共重合体1 50	共重合体1 50	共重合体1 50	共重合体1 50
EPDM (重量部)	共重合体5 40	共重合体6 60	共重合体5 60	共重合体6 40	共重合体6 20	共重合体5 40	共重合体5 40	共重合体7 50	共重合体8 50	共重合体5 50	共重合体5 50	共重合体5 50
配合 No	1	2	1	2	2	1	1	1	1	3	1	4
配合物 ムードー粘度	57	55	58	56	54	58	62	58	61	57	59	60
押出後ライン 速度 (m/mm)	10	10	15	10	10	10	10	10	10	10	22	15
高周波による 加熱温度 (°C)	170	180	200	180	180	170	170	170	170	170	220	200
見掛比重	0.35	0.32	0.38	0.34	0.35	0.60	0.65	0.67	0.62	0.42	0.63	0.70
表面肌※1	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○

\*1 ○ : 表面肌 良

× : 表面肌 悪

特許出願人 旭化成工業株式会社